



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04056062 A**(43) Date of publication of application: **24.02.92**

(51) Int. Cl

H01M 2/16(21) Application number: **02164809**(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**(22) Date of filing: **22.06.90**(72) Inventor: **KAWASE RYUJI****(54) MANUFACTURE OF SEPARATOR FOR BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent lower of discharge characteristic of a cadmium negative electrode plate by making polyolefine group resin fiber to contact to the reaction gas including fluorine for reaction, and thereafter, performing interfacial active agent processing to form a separator.

CONSTITUTION: Polyolefine group resin fiber is made to contact to the reaction gas including fluorine for reaction, and thereafter, interfacial active agent

processing is performed to form a separator. At this stage, nonwoven fabric is desirable as polyolefine group resin fiber. Form of the surface of the resin is changed to improve the hydrophilic property, and a holding capacity of the electrolyte is improved, and lower of a battery capacity with lower of the discharge characteristic of a cadmium negative electrode plate at initial stage of a cycle can be prevented by performing the interfacial active agent processing after the gas processing. A battery having excellent cycl characteristic can be thereby obtained.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-56062

⑮ Int. Cl.⁵
H 01 M 2/16

識別記号 庁内整理番号
P 7179-4K

⑬ 公開 平成4年(1992)2月24日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑭ 発明の名称 電池用セパレータの製造方法

⑯ 特 願 平2-164809

⑰ 出 願 平2(1990)6月22日

⑱ 発 明 者 川 瀬 龍 二 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
⑲ 出 願 人 三 洋 電 機 株 式 会 社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
⑳ 代 理 人 弁 理 士 西 野 卓 嗣 外 2 名

明 細 書

1. 発明の名称

電池用セパレータの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ポリオレフィン系樹脂繊維を、フッ素を含む反応ガスと接触反応させた後、界面活性剤処理してセパレータとすることを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

(2) 前記ポリオレフィン系樹脂繊維は、予め不織布に構成されていることを特徴とする請求項(1)記載の電池用セパレータの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は、ポリオレフィン系の合成樹脂繊維により構成される電池用セパレータの製造方法に関する。

(ロ) 従来技術

従来、例えばニッケル-カドミウム蓄電池用のセパレータとしては、ナイロン不織布が多く用いられてきた。これはナイロン不織布が適度な強

度、ガス透過性および親水性を有しているためである。しかし、ナイロンは素材そのものの耐アルカリ性、耐酸化性が十分であるとはいえず、特に45℃以上の高温では比較的簡単に分解してしまい、電池性能に悪影響を及ぼす炭酸塩やアンモニアを生成する。また分解が進むとセパレータとしての絶縁能力が低下し、ついには電池内部短絡をも引き起こすことになる。

この問題を解決するために、セパレータの素材をポリオレフィン系の樹脂に変更しようとする試みが続けられており、特に高温下で使用する電池を中心にポリプロピレン不織布が使用されるようになってきた。ポリプロピレン不織布は耐アルカリ性、耐酸化性に優れ、また強度やガス透過性等についてもナイロン不織布と同等のものが得られてはいるが、素材自体が親水性に乏しいことから電解液の保持能力が低い。そのためポリプロピレン不織布をセパレータに使用した電池は、充放電サイクルの進行に伴ない、セパレータ中の電解液の枯渇を生じ、いわゆるドライアウトによる電池

の寿命低下が、ナイロンに比べ早いという欠点があった。

このポリプロピレン不織布の電解液保持能力を向上させるために、細繊維や異型断面繊維を使用する試みがなされているが、その効果は十分ではなく、また放射線等の照射による親水基のグラフト重合や、スルホン化処理によるセパレータの親水性向上策も提案されているが、効果を長期間持続できないという問題があった。

また特開昭60-109171号公報では、フッ素を含む反応ガスと反応させることによりポリプロピレンセパレータに親水性を付与することが提案されており、この方法によれば比較的長期間、親水性の維持が期待できる。しかしこの方法においても問題がないわけではなく、フッ素ガスにより処理されたセパレータを用いた電池は、サイクル初期段階でカドミウム負極板の放電性が低下し、電池が負極支配となり、容量低下が著しいという問題がある。

(ハ) 発明が解決しようとする課題

その繊維表面には界面活性剤が存在しており、フッ素ガス処理された際その界面活性剤は分解されるものと考えられる。

界面活性剤は一般にカドミウム負極のサイクルに伴う放電性の低下、即ち放電不能な金属カドミウムの凝集、蓄積を抑制する働きがあることが知られており、フッ素ガス処理されたセパレータはその繊維表面の界面活性剤が分解したためにカドミウム負極板の放電性低下を抑制する効果が消失したものと考えられる。

よってガス処理した後、再度セパレータの繊維表面に界面活性剤処理してやることにより、カドミウム負極板の放電性低下を抑制できる。

(ヘ) 実施例

以下に、本発明の実施例と比較例との対比に言及し、詳述する。

〔実施例1〕

公知の1.0～1.5デニール程度の繊維径を有するポリプロピレン繊維と、接着性繊維として約1.0デニールのポリエチレン-ポリプロピレン

本発明は前記せる問題点、即ちフッ素ガスにより処理されたセパレータを用いて電池に組み込んだ際、カドミウム負極板の放電性が低下してしまうという問題点を解決し、フッ素ガス処理による親水性付与の効果を生かせるセパレータを提供しようとするものである。

(ニ) 課題を解決するための手段

本発明の電池用セパレータの製造方法は、ポリオレフィン系樹脂繊維をフッ素を含む反応ガスと接触反応させた後、界面活性剤処理してセパレータとすることを特徴とするものである。

この時に、前記ポリオレフィン系樹脂繊維は、予め不織布に構成されているものが望ましい。

(ホ) 作用

フッ素ガス処理したセパレータが、カドミウム負極板の放電性を阻害する原因は次の様に考えられる。一般に繊維は紡糸される際、静電気防止等の目的で油剤と呼ばれる界面活性剤が使用される。フッ素ガス処理を行なう前のポリプロピレンセパレータにも、水洗等の処理を施さない限り、

複合繊維であるES繊維(チッソ(株)製)を、1:1の重量比率にて均一混合した後、これを加熱融着して、目付80g/m²、厚み0.20mmの不織布を作製した。この不織布を、鉄製の反応容器内に収納し真空排気した後、フッ素ガスを窒素ガスで希釈してなる反応ガスを前記容器内に大気圧になるまで導入して、一定時間接触反応させた。その後、前記不織布を取り出し、その表面にノニオン系界面活性剤を約0.2重量%噴霧し、本発明のセパレータを得た。

〔比較例1〕

ガス反応後、界面活性剤処理しないこと以外は、前記実施例1と同様にして、セパレータを得た(特開昭60-109171号公報に開示された技術思想によるもの)。

〔比較例2〕

フッ素ガス処理および界面活性剤処理を施していない通常のポリプロピレン不織布を、セパレータとした。尚、この繊維表面には紡糸時に使用される界面活性剤が存在している。

こうして作製されたセパレータ γ -cを用い、公知の焼結式ニッケル正極と焼結式カドミウム負極とともに巻回して、それぞれ公称容量1.2AHのSCサイズの密閉形ニッケル-カドミウム蓄電池A、B、Cを作製した。

【実験】

上記電池A-Cを用い、電池のサイクル試験を行った。この時の条件は、各電池を25℃にて1.8A(1.5C)の電流で1時間充電を行なった後、1.2A(1C)の電流で終止電圧1.0Vまで放電するというものである。第1図に、この結果を示す。第1図は、この時のサイクル数と、電池の初期容量に対する容量比を示す図である。

これより本発明電池Aは、比較電池B、Cよりも、サイクル数の進行に伴う電池容量の低下が少なく、サイクル特性が極めて優れたものであることがわかる。比較電池Bは、フッ素ガス処理によりセパレータに親水性が付与され電解液保持能力が高まったため、ガス処理されていないセパレータを用いた比較電池Cより、セパレータのド

ライアウトによる電池寿命ははるかに長くなっているが、ガス処理時の繊維表面の界面活性剤の分解に起因してカドミウム負極板の放電性が低下し、サイクル初期段階での容量低下が大きいことがわかる。また比較電池Cは、繊維にともと存在している界面活性剤の影響でサイクル初期段階での劣化はほとんどみられないものの、セパレータに親水性がないためドライアウトによる寿命低下が早い結果となっている。

これに対し、本発明電池Aは、フッ素ガス処理によるセパレータへの親水性付与により、電池寿命が長く且つガス処理時の界面活性剤の分解に伴うカドミウム負極の放電性低下の問題をガス処理後の界面活性剤処理により補っているため、サイクル初期段階での容量低下もほとんどなく、極めて優れたサイクル特性を示していることがわかる。

尚、本実施例では、ポリプロピレン、ポリエチレンの混合繊維からなる不織布を用いたが、ポリオレフィン系樹脂繊維であれば同様の効果が期待

できるのは言うまでもない。

(ト) 発明の効果

本発明の電池用セパレータの製造方法によれば、ポリオレフィン系樹脂繊維とフッ素を含む反応ガスとを接触反応させてなる繊維を用いたものであるから、樹脂表面の形態が変化して親水性が向上し、電解液の保持能力が上がり、且つガス処理後の界面活性剤処理により、サイクル初期段階のカドミウム負極板の放電性低下に伴う電池容量の低下を防止できるものであり、サイクル特性に優れた電池が提供できるので、その工業的価値は極めて大きい。

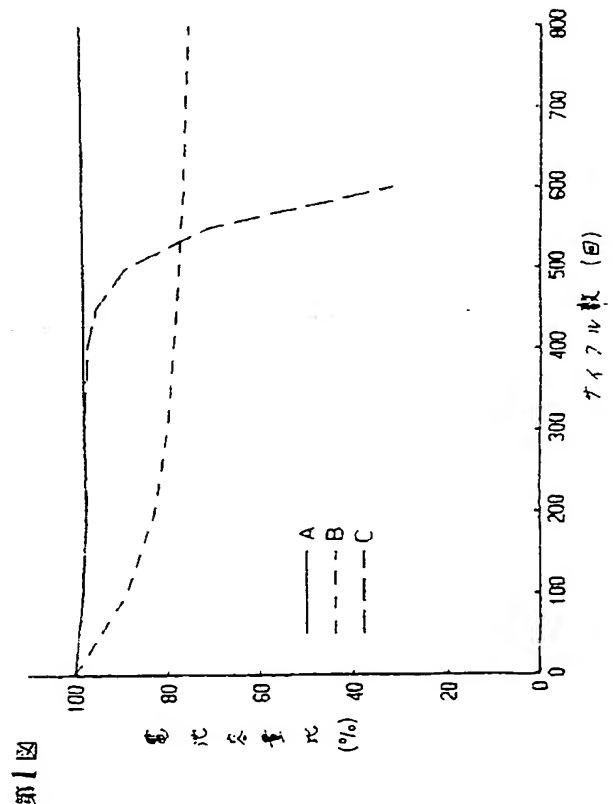
4. 図面の簡単な説明

第1図は電池のサイクル特性図である。

A…本発明電池、B、C…比較電池。

出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 西野卓嗣(外2名)



第1図